

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Брянцева Н.И., Маковская О.Ю.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

nadin0531060@gmail.com, o.i.makovskaia@urfu.ru

Аннотация. Проведены исследования сорбции никеля из сернокислых растворов выщелачивания окисленных никелевых руд. Показано, что иониты с бис-пиколиламиновыми и иминодиацетатными группами проявляют способность к сорбции ионов никеля (II) даже на фоне преобладающих концентраций ионов железа (III). Наиболее эффективным оказался ионит Lewatit TP220. Сорбция никеля с удовлетворительными показателями протекает как в варианте сорбционного выщелачивания, так и извлечения из осветленных растворов. При сорбции из пульпы емкость по никелю составила 5,44 мг/г, по железу 25,17 мг/г.

Ключевые слова: никель, окисленные никелевые руды, гидрометаллургия, выщелачивание, ионный обмен, пульпа.

STUDY OF NICKEL SORPTION RECOVERY FROM LEACHATES OF OXIDIZED NICKEL ORES

Bryantseva N.I., Makovskaya O. Yu.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Studies of nickel sorption from sulfuric acid leachates of oxidized nickel ores have been carried out. It was shown that ion exchangers with bis-picolylamine and iminodiacetate groups exhibit the ability to adsorb nickel (II) ions even against the background of prevailing concentrations of iron (III) ions. The most effective was the ion exchanger Lewatit TP220 and, to a lesser extent, Lewatit TP207. Sorption of nickel with satisfactory performance occurs both in the variant of resin-in-pulp and from clarified solutions. During sorption from the pulp, the capacity for nickel was 5.44 mg/g, for iron, 25.17 mg/g.

Key words: nickel, oxidized nickel ores, hydrometallurgy, leaching, ion exchange, pulp.

Около 60 % мирового производства никеля осуществляется из сульфидных руд. Однако из-за растущего спроса в производстве нержавеющей стали и быстрого роста мирового потребления никеля в других областях запасы сульфидной руды понемногу истощаются. В связи с этим наблюдается значительный интерес к разработке экономически обоснованных технологий для переработки латеритных месторождений, которые составляют около 70 % мировых запасов никеля [1]. Значительные запасы окисленных никелевых руд (ОНР) находятся на Урале: в Челябинской, Свердловской и Оренбургских областях [2]. До недавнего времени руды перерабатывали методом восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки на штейн с получением огневого никеля. Однако бедные серпентиновые руды, содержащие менее 1 % никеля, а также повышенные количества магния технологически сложно и невыгодно перерабатывать этим способом [3]. Перспективными способами для переработки ОНР являются гидрометаллургические процессы или смешанные пирогидрометаллургические, обеспечивающие извлечение как никеля, так и кобальта в самостоятельные виды товарной продукции [4, 5].

Основная проблема, которую необходимо решить при переработке ОНР – это высокое содержание железа. Как правило, содержание железа составляет 40-50 %, в то время как содержание никеля всего 0,8-1,5 %, а кобальта 0,1-0,2 %. Гидрометаллургическая переработка ОНР осуществляется путем кислотного выщелачивания под высоким давлением или кислотного выщелачивания при атмосферном давлении, чаще всего с использованием серной кислоты в качестве выщелачивающего агента. Важнейшей операцией гидрометаллургической технологии переработки окисленных никелевых руд является выделение никеля из продуктивных растворов выщелачивания. В результате атмосферного сернокислотного выщелачивания нами были получены растворы, имеющие средний состав, г/дм³: 30-60 Fe, 1-5 Ni, 10-20 Mg, 5-10 Mn, 10 Al, 0,3 Co, 0,1 Cu, 15-30 H₂SO₄.

Наиболее перспективным процессом извлечения никеля является сорбция на ионообменных смолах. Из-за высокого содержания примесей в растворах выщелачивания целесообразно рассмотреть для извлечения никеля селективные хелатные иониты.

Близость свойств никеля и железа предопределяет идентичность поведения этих металлов не только на стадии выщелачивания, но и при выделении из растворов. При выборе рационального варианта необходимо

подобрать ионит, поглощающий никель в большей степени, чем железо. Сравнительная селективность исследованных ионитов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Селективность изученных ионообменных смол

Функциональная группа	Ионит	Селективность Fe(III)/Ni(II) по литературным данным [6]	Экспериментально определенная селективность	Степень сорбции, %
Сульфоновая	Amberlite IR120 Dowex G26	Нет данных	$Fe^{3+} \approx Ni^{2+}$	75 % Fe(III) 65 % Ni(II)
Карбоксильная	Dowex Mac-3 Resintech WACG	Нет данных	$Fe^{3+} > Ni^{2+}$	67 % Fe(III) 1 % Ni(II)
Аминофосфоновая	Amberlite IRC747 Lewatit TP260 Puromet MTS9500 Puromet MTS9400 Resintech SIR-500	$Fe^{3+} > Ni^{2+}$	$Fe^{3+} > Ni^{2+}$	94 % Fe(III) 1 % Ni(II)
Иминодиацетатная	Lewatit TP207 Lewatit TP 208 Amberlite IRC748i Purolite S930E+	$Fe^{3+} > Ni^{2+}$	$Fe^{3+} > Ni^{2+}$	91 % Fe(III) 14 % Ni(II)
Бис-пиколиламиновая	Lewatit TP220 Dowex M4195	$Ni^{2+} > Fe^{3+}$	$Ni^{2+} > Fe^{3+}$	26 % Fe(III) 47 % Ni(II)

В отличие от всех испытанных смол, смолы, содержащие бис-пиколиламиновые группы (например, Lewatit TP220), предпочтительно поглощают Ni(II) по сравнению с Fe(III) по мере увеличения дозировки смолы. Максимальная степень сорбции Ni(II) составляла приблизительно 60 % при

максимальной дозировке смолы. Для Fe (III) максимальная степень сорбции была достигнута Lewatit TP220 на уровне 44 %. Средняя емкость по металлу на грамм сухой смолы составляла 38 мг Ni (II) и 38 мг Fe (III). Таким образом, в дальнейших исследованиях для извлечения никеля из растворов с высоким содержанием железа использовали ионит Lewatit TP220.

От величины pH во многом зависит результативность процесса сорбции, поэтому нами был проведен эксперимент по исследованию влияния величины pH на процесс сорбции никеля.

Были приготовлены модельные растворы с различными значениями pH и одинаковой концентрацией Ni. Ионит Lewatit TP207 массой 1 грамм в H⁺ форме приводили в контакт с раствором в течение 24 часов. Получено, что максимальную емкость по Ni(II) ионит Lewatit TP 220 проявляет при pH=3,5-4. Таким образом, при проведении операции выщелачивания следует стремиться к получению растворов с pH близким к этому значению.

Одним из значимых преимуществ сорбционной технологии является возможность ведения процесса без промежуточных операций фильтрации.

Поскольку рудные пульпы являются абразивной средой, в первую очередь была проведена оценка потерь ионита в процессе сорбционного выщелачивания. Для этого провели ситовой анализ партии Lewatit TP220. Исходное содержание фракции -0,5 мм составило 9,29 %.

После одного цикла выщелачивания не наблюдалось разрушенных гранул, гранулометрическая характеристика ионита не изменилась. Потери ионита за 6 циклов выщелачивания не превышали 0,38 %. Можно сделать вывод, что ионит Lewatit TP220 является достаточно механически прочным, чтобы использоваться в процессе сорбционного выщелачивания. Емкость по никелю при сорбции из пульпы в статических условиях составила 5,44 мг/г, по железу 25,17 мг/г.

Также был проверен вариант сорбционного выщелачивания, при котором ионит помещали в перфорированную емкость и погружали в реактор выщелачивания. Это позволяет снизить механическое воздействие на ионит и исключить операцию предварительного измельчения руды. При таком варианте сорбционного выщелачивания потери ионита не превышали 0,15.

Принципиальная технологическая схема сорбционного выщелачивания приведена на рисунке 1.

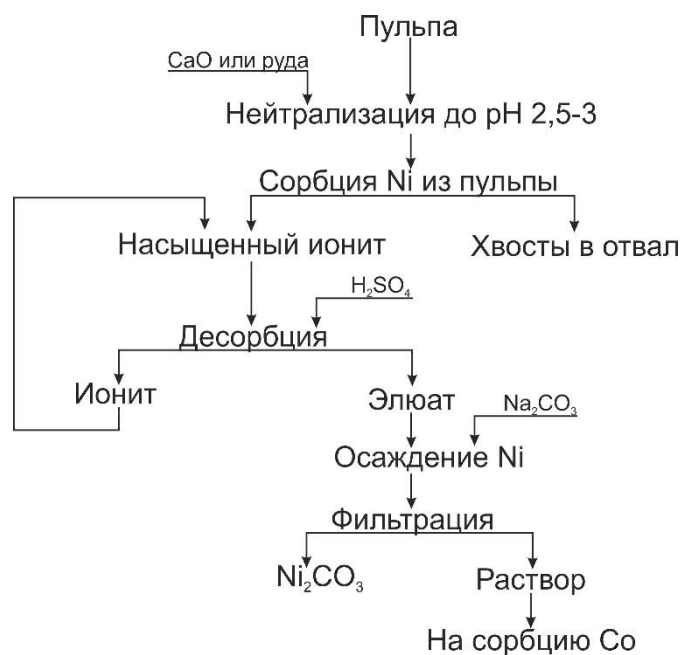


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема сорбционного выщелачивания окисленных никелевых руд

Сорбцию из осветленного раствора проводили в динамическом режиме в колонке. Использовали модельный раствор состава, г/дм³: 1,07 Ni, 25,25 Fe, pH=3,5. Навеску ионита Lewatit TP220 массой 20 г помещали в колонку и пропускали сверху вниз исследуемый раствор со скоростью 1 уд. об. в час. В фильтратах определяли концентрацию ионов никеля и железа. Выходные кривые сорбции приведены на рисунке 2.

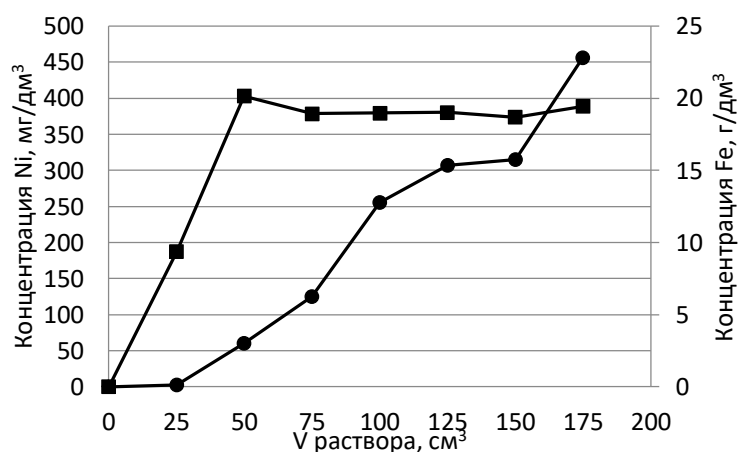


Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции (●) Ni и (■) Fe на Lewatit TP220

Получены значения динамической обменной емкости по никелю 9,18 мг/г, по железу 61,25 мг/г.

Как следует из хода кривых, ионит достаточно быстро насыщается ионами железа. Однако продолжает наблюдаться поглощение никеля. После пропускания 300 см³ раствора в верхней части колонки отчетливо наблюдался

слой ионита, имевший более интенсивную синюю окраску. Выявленная особенность позволяет предположить постепенное вытеснение ионов железа и замещение их ионами никеля. Это явление можно использовать при десорбции для получения более богатых элюатов.

Десорбцию насыщенного ионита проводили 20 % H_2SO_4 . Серная кислота обеспечивает достаточно полное извлечение металлов из фазы ионита, но не обеспечивает селективности. В качестве альтернативного десорбента использовали аммиак. Аммиаком можно селективно десорбировать никель, одновременно переводя железо в нерастворимый гидроксид. Недостатком такого подхода является необходимость дополнительной отмывки ионита от аммиачного десорбента перед регенерацией и возвращением его в цикл сорбции.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Для извлечения из сернокислых растворов никеля на фоне высоких содержаний железа наиболее эффективен ионит Lewatit TP220, содержащий бис-пиколиламиновые группы. Сорбция никеля с удовлетворительными показателями протекает как в варианте сорбционного выщелачивания, так и извлечения из осветленных растворов. При сорбции из пульпы статическая обменная емкость по никелю составила 5,44 мг/г, по железу 25,17 мг/г.

2. Лучшие результаты получены при сорбции никеля из осветленного раствора после удаления гидролизом основной части железа. Получены значения динамической обменной емкости по никелю 9,18 мг/г, по железу 61,25 мг/г. В динамических условиях наблюдается вытеснение ионов железа из фазы ионита ионами никеля.

3. Lewatit TP220 практически не поглощает кобальт. Следует предусмотреть отдельную стадию сорбции кобальта. Перспективными являются аминокарбоксильные иониты.

4. Полученные элюаты рекомендуется подвергать дополнительной очистке от железа с целью получения более высококачественного никельсодержащего продукта.

Библиографический список

1. Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites / Ore Geol. Rev. 2010, 38, P. 9-26.
2. Игневская Л.В. О проблеме сырья для никелевых предприятий Урала: возможные пути решения / Горный информационно-аналитический бюллетень, 2007, №5, С. 90-96.

3. Аленичев, В.М. Физико-химические особенности процесса кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием растворов серной кислоты / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник Воронежского университета. 2013. №2. С. 9-14.

4. Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю., Лобанов В.Г., Польшгалов С.Э. Двухстадийное солянокислое выщелачивание окисленной никелевой руды Серовского месторождения. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. №4. С. 16-21.

5. Маковская О.Ю., Колмачихина О.Б. Польшгалов С.Э., Лобанов В.Г., Брянцева Н.И. Сорбция никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд // Материалы Международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки минерального и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2020)», Апатиты, 2020, стр. 262-263.

6. Silva R. A., Zhang Y., Hawboldt K., James L. A. Study on iron-nickel separation using ion exchange resins with different functional groups for potential iron sub-production. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2019. P. 1-15.